I. WASSERSTOFFSUPEROXYD, ÜBERSCHWEFELSÄURE UND BENZOLSULFOPEROXYD.

II. ÜBER FLUORHYDRATE EINIGER ANILIDE UND SUBSTITUIERTEN ANILINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

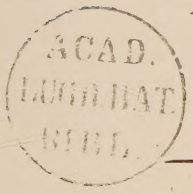
EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT

VON

HERMANN LEWKOWITZ

AUS GEORGENBERG O/S.



LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1905.

Von der Fakultät angenommen den 27. Juli 1904.

MEINEN LIEBEN SCHWESTERN

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Tübingen auf Anregung und unter liebenswürdigster Unterstützung des Herrn Prof. Dr. R. F. Weinland ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. R. F. Weinland, sowie dem Vorstand des chemischen Institutes Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0138

I. Wasserstoffsuperoxyd, Überschwefelsäure und Benzolsulfoperoxyd.

Im Benzolsulfoperoxyd habe ich ein Derivat der Überschwefelsäure und im weiteren Sinne einen Abkömmling des Wasserstoffsuperoxyds dargestellt.

Bevor ich jedoch auf jenen Körper selbst eingehe, muſs ich die Formel seiner Muttersubstanz diskutieren, um die angedeuteten genetischen Beziehungen klarzulegen.

Das Wasserstoffsuperoxyd galt seit seiner Entdeckung durch Thénard[1] als ein Oxydationsprodukt des Wassers. Noch Hoppe-Seyler[2] hält an dieser Anschauung fest. Seine Vorstellung über die Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds fällt im wesentlichen mit der von Schönbein[3] aufgestellten Erklärung des Vorganges zusammen. Dieser hat nachgewiesen, daſs bei sehr zahlreichen Oxydationsvorgängen Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Er nimmt nun an, daſs der indifferente (molekulare) Sauerstoff aus zwei Modifikationen, dem $-O$ (Ozon) und $+O$ (Antozon) zusammengesetzt sei und durch reduzierende Körper, z. B. Zink in der Weise zerlegt werde, daſs der $-O$ sich mit dem Zink, der $+O$ mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbinde.

Erst Traube hat diese Auffassung endgültig widerlegt. Er weist in einer Reihe von Arbeiten[4] nach, daſs das Wasserstoffsuperoxyd nicht ein Oxydationsprodukt des Wassers, sondern im Gegenteil ein Reduktionsprodukt molekularen Sauerstoffs ist. Das Wasserstoffsuperoxyd kann gar kein Oxydationsprodukt des Wassers sein, denn dies widersteht sogar den kräftigsten Oxydationsmitteln.

Nun entsteht wohl bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd, doch, wie Traube zeigt, durch einen Reduktionsvorgang.

---

[1] *A. ch.* 8, 306.

[2] *Zeitschr. physiol. Chem.* 2, 25.

[3] *Journ. prakt. Chem.* 75, 97.

[4] *Ber.* 15, 663; 15 b. 2435; 19, 1111; 20, 3350; 22 a, 1503; 26 II, 1479. — *Sitzungsber. d. Berl. Akad.* 50, 1043.

Trennt man nämlich bei der elektrolytischen Spaltung verdünnter Schwefelsäure die Elektroden durch ein Diaphragma, so entsteht zunächst weder an der Anode, an der reichlich atomistischer Sauerstoff entwickelt wird, noch auch an der Kathode, an der nur Reduktionsprozesse vor sich gehen können, Wasserstoffsuperoxyd. Leitet man aber hier einen kräftigen Luftstrom hinein, so erfolgt sofort seine reichliche Bildung. Unter geeigneten Versuchsbedingungen läfst sich sogar molekularer Sauerstoff durch den hier entwickelten Wasserstoff quantitativ in Wasserstoffsuperoxyd überführen.

An der Anode wird aber Wasserstoffsuperoxyd nicht nur nicht gebildet, sondern vielmehr durch den aktiven Sauerstoff rasch zerstört.

Diese Tatsachen zeigen auch den Wesensunterschied zwischen dem Wasserstoffsuperoxyd und den Dioxyden des Mn, Pb usw., denen noch Geuther[1] gleiche Konstitution zuschreibt. Denn im Gegensatz zu diesen entsteht das Wasserstoffsuperoxyd ja, wie wir gesehen haben, am negativen Pol und wird am positiven Pol zerstört. Wesentlich unterschieden ist es aber von den Dioxyden noch dadurch, dafs es kräftigen Oxydationsmitteln (z. B. Übermangansäure) gegenüber reduzierend wirkt, während jene ohne Einwirkung sind. Dazu hat der bei der Oxydation des Wasserstoffsuperoxyds entstehende Sauerstoff nicht die Eigenschaften des aktiven (atomistischen), sondern des indifferenten (molekularen) Sauerstoffs. Dies weist darauf hin, dafs das Wasserstoffsuperoxyd eine Verbindung molekularen Sauerstoffs mit Wasserstoff ist, während in jenen der Sauerstoff atomistisch gebunden ist.

Molekulare Verbindungen des Sauerstoffs kennen wir aber bereits im Oxyhämoglobin, das schon bei Luftdruckverminderung den Sauerstoff wieder molekular abgibt.

Man mufs sich also vorstellen, dafs der Sauerstoff im Wasserstoffsuperoxyd seinen molekularen Charakter beibehält und mit einer Nebenvalenz oder einer dritten Valenz von Wasserstoff gekettet ist und formuliert:

$$H\cdot\boxed{O=O}\cdot H$$

oder

$$\begin{matrix} O—H \\ \| \\ O—H. \end{matrix}$$

[1] *Ann.* **224** (1884), 113.

Diese Annahme stimmt auch gut überein mit den Resultaten Springs[1], den die Bestimmungen der spezifischen Wärme des Wasserstoffsuperoxyds zu dem Ergebnis führen, dafs die Elemente H_2 und O_2 in ihrer Verbindung H_2O_2 ihre potentielle chemische Energie nur unvollständig verbraucht haben.

Dafs das Wasserstoffsuperoxyd ferner nicht eine einfache Verknüpfung zweier Hydroxylgruppen ist, hat Brühl[2] nachgewiesen.

Man erwartet für das Wasserstoffsuperoxyd unter Zugrundelegung der Formel $\begin{matrix} O.H \\ | \\ O.H \end{matrix}$ folgende spektrom. Konstante:

	$M\alpha$	$Mn\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
	5.18	5.32	0.10
beobachtet aber sind	5.78	5.82	0.14.

Die einfachste Interpretation für diese Differenzen ist nach Brühl die, dafs die Sauerstoffatome im Wasserstoffsuperoxyd mehr als zweiwertig sind. Dann mufs aber der Sauerstoff auch im molekularen Zustand mehr als zwei Bindungen besitzen und andere spektrometrische Werte liefern als die, in denen er deutlich zweiwertig ist. Dies beweist Brühl unter Benutzung der von Liveing und Dewar[3] ausgeführten Messungen.

Diesen Tatsachen wird erst die Traubesche Formel voll gerecht. Nur wendet sich Brühl gegen die von Traube gemachte Annahme eines dreiwertigen Sauerstoffs. Dieser Einwand ist aber heute nicht mehr stichhaltig, wenn auch der Kohlenstoff in dem von Gomberg dargestellten Triphenylmethyl wirklich dreiwertig ist. Brühl zieht es aber vor, den Sauerstoff vierwertig zu formulieren im Einklang mit seinen häufiger beobachteten Verbindungen und schreibt:

$$\begin{matrix} {}^{IV} \\ O{-}H \\ \| \\ O{-}H. \end{matrix}$$

Dafs das Wasserstoffsuperoxyd aber die von Kingzett[4] aufgestellte Formel $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{-}{}^{IV}O{-}O$ besitzt, ist durch eine Arbeit von Baeyer[5]

[1] *Z. anorg. Chem.* **9** (1895), 205.
[2] *Ber.* **28** III, 2859 u. **30** I, 170.
[3] *Phil. Mag.* **37**, 268.
[4] *Chem. News* **46**, 144.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** III, 3392.

sehr unwahrscheinlich geworden. Reduziert man nämlich sein Alkylierungsprodukt, das Diäthylperoxyd, mit Zinkstaub und Eisessig, so erhält man Alkohol, während man nach der Formulierung von KINGZETT Wasser und Äther erwarten darf:

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5.O & H & C_2H_5O.H \\ \| & + & = \\ C_2H_5.O & H & C_2H_5O.H \end{array}$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O = O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + O\!<\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}.$$

Eine wichtige Stütze für die TRAUBE-BRÜHLsche Formulierung liegt noch darin, daſs das Wasserstoffsuperoxyd nach CALVERT[1] eine auſserordentlich hohe Dielektrizitätskonstante (92.8) besitzt und frei ist von elektrischer Absorption, Tatsachen, die BRÜHL[2] als notwendige Folge der hydroxylfreien Hyperoxydformel vorausgesagt hatte.

Wir haben also gesehen, daſs das Wasserstoffsuperoxyd kein Oxydationsprodukt des Wassers und weder den Dioxyden analog konstituiert, noch auch eine einfache Verknüpfung zweier Hydroxylgruppen ist. Die KINGZETTsche Formulierung haben wir aber ablehnen müssen und wir sind so zu dem Resultat gekommen, daſs die TRAUBE-BRÜHLsche Auffassung den Charakter des Wasserstoffsuperoxydes am besten ausdrückt und halten fest an der Formulierung:

$$\begin{array}{c} O—H \\ \| \\ O—H. \end{array}$$

Das Wasserstoffsuperoxyd steht nun in naher Beziehung zur Überschwefelsäure. BERTHELOT[3] hat sie zuerst dargestellt. Er erhielt durch Einwirkung dunkler elektrischer Ladungen auf ein Gemenge von SO_3, SO_2 und O_2 ihr Anhydrid S_2O_7. Ihr Hydrat gewann er durch Elektrolyse einer Schwefelsäure von 1.4 spez. Gew. und isolierte sie auch in Form von Alkali- und Barytsalzen. Er hielt sie aber noch für ein Analogon der Permanganate.

Erst RICHARZ[4] gibt eine befriedigende Auffassung für ihre Konstitution. Er nimmt an, daſs die Schwefelsäure eine stufenweise Ionisation erfahre und zwei Reste zur Überschwefelsäure zusammentreten:

[1] *Chem. Centrbl.* **1900** I, 845.
[2] *B.* **33**, 1709.
[3] *Compt. rend.* **86** (1878), 20. 71. 277; **90** (1880), 269. 331; **112** (1891), 1481.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 1673.

$$\begin{matrix} H\cdots O.SO_2.O.H \\ H\cdots O.SO_2.O.H \end{matrix} \xrightarrow{H_2+} \begin{matrix} O{-}SO_2.O.H \\ | \\ O{-}SO_2.O.H \end{matrix}.$$

Nun entsteht bei der hydrolytischen Spaltung der Überschwefelsäure durch die Carosche Säure $H.O_2.SO_2.OH$ hindurch Wasserstoffsuperoxyd. Dann kann man die Überschwefelsäure ($H_2S_2O_8$) als ein Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) auffassen, dessen Wasserstoffatome durch die Sulfongruppe SO_3H ersetzt sind. Jetzt liegt der Gedanke nahe, dafs man vom Wasserstoffsuperoxyd ausgehend zur Überschwefelsäure gelangen könne.

Durch einfache Kombination der Systeme Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure gelingt dies aber nicht, denn die Reaktion bleibt, wie Baeyer[1] gezeigt hat, bei der Caroschen Säure (Monosulfopersäure) stehen

$$H.O_2.H + H.O.SO_2.OH \xrightarrow{H_2O+} \begin{matrix} SO_2.OH \\ O_2 \\ H \end{matrix}$$

Ich habe daher einen anderen Weg eingeschlagen, um diese Synthese auszuführen.

Man darf erwarten, dafs Wasserstoffsuperoxyd und Chlorsulfonsäure reagieren unter Bildung von Salzsäure und Überschwefelsäure:

$$O_2H_2 + 2ClSO_2OH = 2HCl + H_2S_2O_8.$$

In der Chlorsulfonsäure selbst ist aber das Chlor sehr beweglich, und die unter Explosion verlaufende Reaktion führt nicht zu dem gewünschten Resultat.

Ich habe dagegen im Benzolsulfochlorid ein Reagens gefunden, das zu einem Derivat der Überschwefelsäure führt.

Äquivalente Mengen Benzolsulfochlorid und Wasserstoffsuperoxyd vereinigen sich zu einem Benzolsulfoperoxyd, wenn man die sich bildende Salzsäure durch Alkali bindet:

$$O_2 : H_2 + 2Cl.SO_2.C_6H_5 + 2NaOH = O_2(SO_2.C_6H_5)_2 + 2NaCl + 2H_2O.$$

Praktische Versuche haben gezeigt, dafs die Ausbeute erhöht werden kann dadurch, dafs man 2 Moleküle Benzolsulfochlorid mit mehr als einem Molekül Natriumsuperoxyd in Reaktion treten läfst.

Zur Darstellung werden 4 g Benzolsulfochlorid mit einer Lösung von 6 g Natriumperoxyd in etwa 50 g eiskaltem Wasser unter zeitweiliger Abkühlung geschüttelt. Nach etwa 10 Minuten ist das

[1] *Ber.* **34** I, 853.

Chlorid völlig gelöst. Jetzt scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine wachsartige Masse ab. Man trennt sie rasch von der Lösung, wäscht auf dem Tonteller mit Wasser und Alkohol und erhält beim Umkristallisieren aus Äther das Peroxyd in farblosen, gut begrenzten Prismen.

Die Ausbeute beträgt etwa 10% der in Maximo möglichen Menge.

Das Peroxyd ist wie das Anhydrid der Überschwefelsäure sehr unbeständig. Die Kristalle färben sich bei Temperaturen über 20° auch in trockener Luft im Laufe einer Stunde gelblich und zerfliefsen zu einer braunen Masse. Unterhalb 20° bleiben sie etwas länger unverändert.

Das Peroxyd wird durch Schlag mit einem Hammer oder durch Eintragen in kochend heifses Wasser zur Explosion gebracht. Sein Verpuffungspunkt liegt bei 53—54°.

In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ist es unlöslich, wenig löslich in Alkohol, in Chloroform und Äther leicht löslich.

Es besitzt ein starkes Oxydationsvermögen; aus neutraler Jodkaliumlösung macht es stürmisch Jod frei, Permanganat zerstört es rasch. Die bekannte Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion gegen Titanschwefelsäure gibt das Benzolsulfoperoxyd nicht.

Ich bestimmte den wirksamen Sauerstoff und den Schwefel. Den Sauerstoff jodometrisch, den Schwefel nach Carius:

I. 0.0834 g Substanz verbrauchten 4.95 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat.
0.0444 g Substanz gaben 0.0642 g $BaSO_4$.
II. 0.0580 g Substanz verbrauchten 3.45 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat.
0.0550 g Substanz verbrauchten 3.45 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat.

$O_2(SO_2 . C_6H_5)_2$.

Berechnet: O : 5.1 S : 20.4.
Gefunden: O : 4.7 · 4.8 · 5.0 S : 19.9.

Das Verhältnis von wirksamem Sauerstoff und Schwefel im Zusammenhang mit der Synthese aus Benzolsulfochlorid und Wasserstoffsuperoxyd sprechen für die Formel:

$$O_2(SO_2 . C_6H_5)_2$$

und man mufs diesem Körper, als einem Derivat des H_2O_2, die Konstitution:

$$\begin{array}{l} O—SO_2 . C_6H_5 \\ \| \\ O—SO_2 . C_6H_5 \end{array}$$

zuschreiben.

Dies Benzolsulfoperoxyd kann man aber auch auffassen als eine Überschwefelsäure von der Konstitution:

$$\begin{array}{l} O—SO_2.OH \\ | \\ O—SO_2.OH, \end{array}$$

deren Hydroxylgruppen durch die Gruppe C_6H_5 ersetzt sind.

Zum Schluſs ergibt sich noch die Frage, ob der auf elektrolytischem Wege erhaltenen Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$ die Formel I oder II

$$\text{I.} \quad \begin{array}{l} O—SO_2.OH \\ | \\ O—SO_2.OH \end{array} \qquad \text{II.} \quad \begin{array}{l} O—SO_2.OH \\ \| \\ O—SO_2.OH \end{array}$$

zugrunde liegt.

Denkt man daran, daſs die Überschwefelsäure durch Hydrolyse Wasserstoffsuperoxyd liefert, daſs die Carosche Säure, also schon das einseitige Spaltprodukt, in ihren Eigenschaften mit der durch Kombination von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure erhaltenen Monosulfopersäure völlig übereinstimmt, dann erscheint es gerechtfertigt, auch der durch Elektrolyse erhaltenen Überschwefelsäure die Konstitution II zuzuschreiben, also entsprechend dem Benzolsulfoperoxyd:

$$\begin{array}{l} O—SO_2.C_6H_5 \\ \| \\ O—SO_2.C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} O—SO_2.OH \\ \| \\ O—SO_2.OH. \end{array}$$

Ihre Hydrolyse ist in dem Formelbilde veranschaulicht:

$$\begin{array}{l} H.OH \\ O—SO_2.OH \\ \| \\ O—SO_2.OH \\ H.OH \end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{ll} H—O & HO.SO_2.OH \\ \| & + \\ H—O & HO.SO_2.OH. \end{array}$$

So ergibt sich ungezwungen die Beziehung des Wasserstoffsuperoxyds zur Überschwefelsäure und ihrem Derivat, dem Benzolsulfoperoxyd.

II. Über Fluorhydrate einiger Anilide und substituierten Aniline.

Die Fähigkeit des Fluorwasserstoffs, sich an Salze anzulagern, hat R. Weinland in Gemeinschaft mit J. Alfa, G. Kapeller und W. Stille in einer Reihe von Fällen beobachtet.

Es seien von diesen Verbindungen erwähnt:

1. Monokaliumphosphat + Fluorwasserstoff, $PO_4H_2K.HFl$.[1]
2. Trikaliumdisulfat + Fluorwasserstoff, $(SO_4)_2K_3H.2HFl$.[1]
3. Kaliumäthylsulfat + Fluorwasserstoff, $SO_4(C_2H_5)K.HFl$.[2]
4. Alkalisalze aromat. Sulfonsäuren + Fluorwasserstoff, $C_6H_5SO_3K.2HFl$; $C_6H_4(OH)SO_3K(1.4).HFl$;[2] $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)SO_3K.2HFl$[3] (thymolsulfonsaures Kalium).
5. Monokalium(ammonium-, rubidium-)oxalat und Monoammoniumtartrat + Fluorwasserstoff, $C_2O_4KH.HFl$; $C_4O_6H_5(NH_4).HFl$.[4]

Diese Körper kristallisieren aus den Lösungen des betr. Salzes in 40 %iger bezw. 70 %iger wässeriger Flufssäure aus. Der Fluorwasserstoff lagert sich, wie ersichtlich, sowohl an saure Salze (z. B. primäres Kaliumphosphat), als an neutrale (z. B. benzolsulfonsaures Kalium) an und zwar in Mengen von 1 oder 2 Molekülen. Er ist meist nur lose gebunden; die Verbindungen verlieren ihn beim Liegen an der Luft oder über Schwefelsäure mehr oder weniger rasch, sie „verwittern“; Wasser zersetzt sie sofort.

[1] Weinland und Alfa, *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 43.

[2] Weinland und Kapeller, *Ann. Chem.* **315** (1901), 357.

[3] Weinland und Stille, *Ann. Chem.* **328** (1903), 149.

[4] Die fluorierten Ammoniumsalze der Benzol-, Phenol- und Salizylsulfonsäure sind luftbeständig (*Ann. Chem.* **328**, 145).

Bisher waren somit Verbindungen des Fluorwasserstoffs mit neutralen und sauren Salzen beobachtet worden. Ich habe nun untersucht, ob er sich mit so schwach basischen Körpern wie den Aniliden zu vereinigen vermag. Von diesen kennt man bis jetzt Salze mit den starken Säuren Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff und vom Acetanilid ein Pikrat. Der Fluorwasserstoff ist aber eine wesentlich schwächere Säure als die anderen Halogenwasserstoffsäuren, und es konnte daher fraglich sein, ob er mit den sehr schwach basischen Aniliden Salze zu bilden vermag.

Es zeigte sich aber, dafs dies in ausgezeichneter Weise der Fall ist, ich erhielt die folgenden, teilweise sehr sauren Fluorhydrate:

1. Acetanilid + 1 HFl.
2. p-Acettoluid + 1 HFl.
3. Benzanilid + 1 HFl.
4. p-Oxyacetanilid + 3 HFl. $2H_2O$.
5. p-Methoxyacetanilid + 1 HFl.
6. a) p-Äthoxyacetanilid + 3 HFl. $2H_2O$.
   b) p-Äthoxyacetanilid + 1 HFl. $1H_2O$.
7. p-Bromacetanilid + 1 HFl. $1H_2O$.

Mehrere von diesen Verbindungen kristallisieren sehr gut; Herr Privatdozent Dr. Sommerfeldt hatte die Liebenswürdigkeit, einige davon zu messen, wofür ich ihm bestens danke.

In wässeriger Flufssäure lösen sich nur wenige Anilide leicht (Acetanilid, p-Acettoluid und Benzanilid), die anderen sind darin schwerlöslich; aus einer solchen Lösung erhält man lediglich Verbindungen mit 1 Molekül Fluorwasserstoff, auch wenn die Flufssäure hochprozentig (ca. 70 %ig) ist. Dagegen kristallisieren aus alkoholischer Flufssäure[1] einige substituierte Anilide mit 3 Mol. Fluorwasserstoff. Einzelne Fluorhydrate enthalten aufserdem Kristallwasser.

Ist der paraständige Substituent im Anilid eine Hydroxyl- oder eine Äthoxylgruppe, so erhält man bei Überschufs von Flufssäure Trifluorhydrate, ist er eine Methyl- oder eine Methoxylgruppe oder Brom, so bilden sich auch bei überschüssiger Flufssäure lediglich Monofluorhydrate. Ist der Substituent dagegen eine Karboxyl- oder Nitrogruppe, so entsteht kein Fluorid mehr.

[1] Von W. C. Heraeus in Hanau zu beziehen.

Es sei hier bemerkt, dafs die Salze der Anilide mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff auf 1 Mol. Anilid $^1/_2$ bezw. 1 Mol. Halogenwasserstoff enthalten.[1]

Die Anilidfluorhydrate verlieren in trockener und gewöhnlicher Atmosphäre den Fluorwasserstoff mehr oder weniger rasch. Beim Lösen in Alkohol oder Wasser werden sie völlig zersetzt und man erhält die reinen Anilide zurück.

Ich habe sodann die Fluorwasserstoffverbindungen einiger der den angeführten Aniliden zugrunde liegenden Aniline untersucht und hierbei gefunden, dafs sie 1, 2 und 3 Mol. HFl enthalten:

1. a) Anilinmonofluorhydrat, $C_6H_5NH_2.HFl.1.5H_2O$.
   b) Anilindifluorhydrat, $C_6H_5NH_2.2HFl$.
   c) Anilintrifluorhydrat, $C_6H_5NH_2.3HFl.^1/_2H_2O$.
2. p-Amidophenoltrifluorhydrat, $C_6H_4{<}^{OH}_{NH_2}.3HFl.1.5H_2O$.
3. p-Amidophenetoldifluorhydrat, $C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NH_2}.2HFl$.
4. p-Amidobenzoesäuredifluorhydrat, $C_6H_4{<}^{NH_2}_{COOH}.2HFl$.
5. p-Bromanilintrifluorhydrat, $C_6H_4{<}^{Br}_{NH_2}.3HFl.H_2O$.
6. o-, m- und p-Nitroanilintrifluorhydrat, $C_6H_4{<}^{NO_2}_{NH_2}.3HFl.H_2O$.

Einige dieser Fluorhydrate sind ausgezeichnet kristallisiert.

Die Neigung der schwachen Flufssäure mit den schwach basischen Aniliden und Anilinen saure Salze zu bilden, ist bemerkenswert. Die bis jetzt bekannten sauren Fluoride sind einmal diejenigen der Form KFl.HFl von den Alkalimetallen, dem Ammonium, dem Calcium und Diazonium,[2] und sodann die noch saureren: KFl.2HFl. resp. 3HFl, von Moissan[3] mittels wasserfreien Fluorwasserstoffs dargestellt, AgFl.3HFl von Guntz[4] erhalten, $HgFl.2HFl.2H_2O$; $CuFl_2.5HFl.5H_2O$; $(Co.Ni)Fl_2.5HFl.6H_2O$ von E. Böhm[5] ganz neuerdings beschrieben.

[1] H. L. Wheeler, *Am. Chem. Journ.* **18** (1896), 86; **19** (1897), 678; siehe auch A. Werner, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 150.

[2] Hantzsch und Vock, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2059.

[3] *Compt. rend.* **106** (1888), 547.

[4] *Bull. Soc. Chim.* [3] **13** (1895), 114.

[5] *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 326.

Die in der Einleitung erwähnten Verbindungen des Fluorwasserstoffs mit primärem Kaliumphosphat, primärem Kaliumoxalat usw. waren früher den Kristallwasserverbindungen an die Seite gestellt worden; bei einigen von ihnen, z. B. dem primären Kaliumoxalat, welches mit 1 Mol. Kristallwasser kristallisiert, war der Fluorwasserstoff an die Stelle von Kristallwasser getreten. Ich war anfangs geneigt, auch die Anilidfluorhydrate als Kristallwasserverbindungen anzusehen; indessen erscheint es mir im Hinblick darauf, dafs der Fluorwasserstoff eine Säure ist, und dafs namentlich Anilide, deren basischer Charakter durch negative Substituenten, wie COOH, NO_2 abgeschwächt ist, keine Fluorwasserstoffverbindungen geben, doch richtiger, die Anilidfluorhydrate als Salze aufzufassen und diejenigen von ihnen, die 3 Moleküle Fluorwasserstoff enthalten, in Parallele zu stellen mit den sauren Formiaten,[1] Acetaten,[2] dem Kaliumtetraoxalat, den Di- und Trinitraten,[3] dem sauren Sulfat von der Formel $SO_4H_2.SO_4HK$[4] und den oben genannten sauren Fluoriden.

Und ebenso möchte ich nunmehr die Verbindungen des Fluorwasserstoffs mit neutralen und sauren Salzen (siehe oben in der Einleitung) als übersaure Salze ansehen, die zwei Säuren im Molekül enthalten, von denen die eine Flufssäure ist, sei es, dafs übersaure Salze der betreffenden Säure existieren, von der dann ein Teil durch Fluorwasserstoff ersetzt wird, z. B. beim Kaliumtetraoxalat:

$$C_2O_4HK.C_2O_4H_2$$
$$C_2O_4HK.HFl,$$

sei es, dafs der Hinzutritt von Fluorwasserstoff zu neutralen oder in normaler Weise sauren Salzen zur Bildung übersaurer Salze den Anlafs gibt, z. B. bei den Fluorwasserstoffverbindungen vom benzolsulfonsauren Kalium und Monokaliumphosphat, $C_6H_5SO_3K.2HFl$; $PO_4H_2K.HFl$.

Diese Fluorwasserstoffverbindungen erscheinen so als die einfachsten Vertreter der komplexen Säuren vom Typus der Phosphor-(Arsen-)molybdänsäure; von diesen sei das niedrigste Glied, die von Friedheim[5] dargestellte Kaliumverbindung: $MoO_4HK.AsO_4H_3.{}^1/_2H_2O$

[1] Groschuff, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1783 u. 4350.

[2] Lescoeur, *Ann. Chim. Phys.* [6] **28** (1893), 241.

[3] Ditte, *Ann. Chim. Phys.* [5] **18** (1879), 320; Wells u. Metzger, *Am. Chem. Journ.* **26** (1901), 271; Groschuff, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 1.

[4] C. Schultz, Gmelin-Kraut, 6. Aufl., II, 1, S. 49.

[5] *Z. anorg. Chem.* **2** (1892), 337 unten.

erwähnt. Diesem entspricht z. B. etwa das Sulfat-Fluorid $(SO_4)_2K_3H.2HFl$.

Diese Auffassung der Fluorwasserstoffverbindungen wird der sauren Natur des Fluorwasserstoffs gerecht, während der Vergleich mit den Kristallwasserverbindungen diese nicht berücksichtigt.

Dafür, dafs bei der Anlagerung des Fluorwasserstoffs seine Säurenatur in Betracht kommt, sprechen auch meine vergeblichen Versuche, an Chloral Fluorwasserstoff anzulagern.

Auch wurde bis jetzt die Anlagerung von Fluorwasserstoff an eine Säure nicht beobachtet; immer waren es Salze, wenn auch saure.

Würde der Fluorwasserstoff aber lediglich wie Wasser fungieren, so wäre zu erwarten, dafs er sich auch mit Säuren verbindet.

Experimenteller Teil.

I. Fluorhydrate von Aniliden.

1. Acetanilidmonofluorhydrat.

Zur Darstellung löst man Acetanilid in Flufssäure unter mäfsigem Erwärmen. Beim Erkalten kristallisiert aus 40 %- oder 70 %iger wässeriger und aus 33 %iger alkoholischer Fluorwasserstoffsäure das Monofluorhydrat in farblosen Tafeln von rhombischem Umrifs aus, die sich beim Liegen an der Luft rasch trüben. Der Fluorwasserstoff läfst sich mit Kalilauge titrieren (Indikator: Phenolphtalein), wobei man schliefslich mäfsig erwärmt.

Analyse.

I. Aus 40 %iger wässeriger Fluorwasserstoffsäure:
0.1460 g Substanz verbrauchten 9.5 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 13.05 % HFl.
0.1615 g Substanz verbrauchten 10.6 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 13.17 % HFl.

II. Aus 70 %iger wässeriger Fluorwasserstoffsäure:
0.2025 g Substanz verbrauchten 13.4 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 13.27 % HFl.

III. Aus alkoholischer 33 %iger Fluorwasserstoffsäure:
0.2271 g Substanz verbr. 14.8 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 13.07 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_6H_5NHCOCH_3.HFl$:	I	II	III
12.93 % HFl	13.05 13.17	13.27	13.07 %

2. p-Acettoluidmonofluorhydrat.

Man erhält aus einer Lösung von p-Acettoluid in wässeriger oder alkoholischer Fluorwasserstoffsäure das Monofluorhydrat in farblosen, ziemlich beständigen Nadeln.

Analyse.

I. Aus wässeriger 40 %iger Fluorwasserstoffsäure:
0.2545 g Substanz verbr. 15.1 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 11.90 % HFl.

II. Aus alkoholischer 33 %iger Fluorwasserstoffsäure:
0.2124 g Substanz verbr. 12.55 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 11.85 % HFl.

Berechnet für $(CH_3)C_6H_4NHCOCH_3.HFl$:	Gefunden: I	II
11.86 % HFl	11.90	11.85 %

3. Benzanilidmonofluorhydrat.

Das Benzanilidmonofluorhydrat kristallisiert aus einer Lösung von Benzanilid in 40 %iger wässeriger Fluorwasserstoffsäure in farblosen, ziemlich beständigen Nadeln aus.

Analyse.

I. 0.1330 g Substanz verbr. 6 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 9.05 % HFl.
II. 0.1280 g „ „ 6 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 9.40 % HFl.

Berechnet für $C_6H_5NHCOC_6H_5.HFl$:	Gefunden: I	II
9.24 % HFl	9.05	9.40 %

4. p-Oxyacetanilidtrifluorhydrat, $C_6H_4(OH)NHCOCH_3.3HFl.2H_2O$.

p-Oxyacetanilidtrifluorhydrat erhält man aus Lösungen des Anilides in 33 %iger alkoholischer Flufssäure. Herr Privatdozent Dr. Sommerfeldt war so gütig, die Kristalle zu messen und mir darüber folgendes zu berichten:

„Die rhombisch hemimorphen Kristalle besitzen zweierlei Habitus: Entweder sind dieselben gestreckt nach dem Prisma {110}, welches alsdann am oberen und unteren Ende von inkongruenten Hemipyramiden begrenzt ist, oder aber es herrscht eine dieser Hemipyramiden — als {111} bezeichnet — nebst der korrelaten Form $\{11\bar{1}\}$ vor; im letzteren Falle ist die Hemimorphie nur an den untergeordneten Flächen, die bei einer ausführlichen Beschreibung in der Zeitschrift für Kristallographie Erwähnung finden werden, nachweisbar; bei dem prismatischen Typus hingegen fällt die Abweichung von der Holoedrie sogleich auf.

Die Winkel, die die am gröfsten ausgebildeten Formen miteinander bilden, sind die folgenden:

	Gefunden:	Berechnet:
$110 : 1\bar{1}0$	$= 100^0\,41'$	
$001 : 111$	$= 57^0\,13'$	
$001 : 1\bar{1}0$	$= 9^0\,2'$	$8^0\,49'$ "

Analyse.

Der Fluorwasserstoffgehalt dieses Fluorids kann nicht durch Titration ermittelt werden. Die Bestimmung des Fluorwasserstoffs als Calciumfluorid nach H. Rose[1] stöfst in der üblichen Ausführung auf Schwierigkeiten wegen der Gegenwart der organischen Substanz; man mufs daher folgendermafsen verfahren: Das Fluorhydrat wird in verdünnter Kalilauge aufgenommen und die Lösung annähernd mit Essigsäure neutralisiert: Sodann wird etwas Alkohol hinzugefügt, um das p-Oxyacetanilid in Lösung zu halten. Jetzt wird etwas mehr als die berechnete Menge Calciumchlorid und wenig Soda hinzugefügt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet, geglüht, und das Calciumoxyd mit Essigsäure entfernt. Das Calciumfluorid wird nun mit heifsem Wasser gründlich gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Zur Kontrolle wird es in Sulfat verwandelt.

I. 0.3020 g Substanz gaben 0.1358 g $CaFl_2$ = 0.2364 g $CaSO_4$ = 23.1 % HFl.
II. 0.1784 g Substanz gaben 0.2572 g CO_2 = 39.32 % C.
0.1784 g Substanz gaben 0.1053 g H_2O = 6.60 % H.
III. 0.2296 g Substanz gaben 0.3322 g CO_2 = 39.46 % C.
0.2296 g Substanz gaben 0.1332 g H_2O = 6.49 % H.
IV. 0.2878 g Substanz gaben 13.8 ccm N (729 mm, 16.3°) = 5.43 % N.
V. 0.3278 g Substanz gaben 16.0 ccm N (723 mm, 16.0°) = 5.48 % N.

Berechnet für $C_6H_4(OH)NHCOCH_3.3HFl.2H_2O$:	Gefunden: I	II	III	IV	V
24.33 % HFl	23.1				
38.82 % C		39.32	39.46		
6.52 % H		6.60	6.49		
5.68 % N				5.43	5.48 %

5. p-Methoxyacetanilidmonofluorhydrat.

Dieses Fluorhydrat scheidet sich aus einer Lösung des Anilids in 33 %iger alkoholischer Flufssäure in gut ausgebildeten vier- und sechsseitigen Tafeln aus, die an der Oberfläche bald verwittern.

Analyse.

I. 0.2703 g Substanz verbrauchten 14.5 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 10.76 % HFl.
II. 0.1348 g Substanz verbrauchten 7.7 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 11.5 % HFl.

[1] Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., I, S. 429.

Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)NHCOCH_3.1\,HFl$:	Gefunden: I	II
10.83 % HFl	10.76	11.5 %

6. p-Äthoxyacetanilidfluorhydrate.

a) Trifluorhydrat, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3.3\,HFl.2\,H_2O$.

Aus einer Lösung von wenig p-Äthoxyacetanilid (Phenacetin)[1] in 33 %iger alkoholischer Fluorwasserstoffsäure erhält man das Trifluorhydrat in sehr guter Ausbeute und schön kristallisiert. Über seine Kristallform berichtet mir Herr Privatdozent Dr. Sommerfeldt:

„Die triklin holoedrischen Kristalle sind tafelig nach der zur Basis gewählten Fläche ausgebildet und weisen — abgesehen von einigen sehr untergeordneten Flächen, welche bei einer ausführlicheren Beschreibung der Kristallform in der Zeitschrift für Kristallographie Erwähnung finden werden — vier Flächenpaare auf, deren Kombination ungefähr derjenigen eines rhombischen Prismas mit Basis und Makropinakoid ähnlich sieht.

Aus diesem Grunde mögen diese vier Flächenpaare die Symbole {100}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {001} erhalten.

Die Winkel zwischen denselben haben folgende Werte:

Gefunden:

001 : 100 = 84° 50′
001 : 110 = 88° 18′
001 : 1$\bar{1}$0 = 82° 2′
100 : 110 = 24° 8′
100 : 1$\bar{1}$0 = 31° 30′“.

Das Salz verwittert oberflächlich ziemlich rasch; Wasser zersetzt es sofort. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Phenacetin.

Analyse.

I. 0.3360 g Substanz verbr. 37.05 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 22.10 % HFl.[2]
II. 0.1836 g Substanz verbr. 20.35 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 22.23 % HFl.
0.2258 g Substanz gaben 10.9 ccm N (732 mm, 19°) = 5.4 % N.
III. 0.2006 g Substanz verbr. 21.95 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 21.95 % HFl.
0.2607 g Substanz lieferten 0.4130 g CO_2 = 43.21 % C.

Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3.3\,HFl.2\,H_2O$:	I	II	III
21.86 % HFl	22.1	22.23	21.95 %
5.1 % N	—	5.4	
43.58 % C	—	—	43.21

[1] Die chemische Fabrik J. D. Riedel in Berlin stellte mir Phenacetin, p-Amidophenol, p-Amidophenetol und p-Methoxyacetanilid in liebenswürdigster Weise zur Verfügung, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausdrücke.

[2] Gegen das Ende der Titration mufs man etwas erwärmen.

b) Monofluorhydrat, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3.1\,HFl.1\,H_2O$.

Aus einer Lösung von Phenacetin in etwa 40 %iger wässeriger erwärmter Flufssäure scheidet sich beim Erkalten das Monofluorhydrat in farblosen, asbestartig glänzenden Nadeln aus, die sehr rasch verwittern.

Analyse.

I. 0.2014 g Substanz verbr. 9.6 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 9.6 % HFl.
0.2350 g Substanz gaben 0.4812 g CO_2 = 55.85 % C.
0.2350 g Substanz gaben 0.148 g H_2O = 7.04 % H.
II. 0.2734 g Substanz verbr. 13.6 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 10.0 % HFl.

Berechnet für $C_6H_4<^{OC_2H_5.1\,HFl.1\,H_2O}_{NHCOCH_3}$:	Gefunden: I	II
9.23 % HFl	9.6	10.0 %
55.25 % C	55.85	
7.42 % H	7.04	

7. p-Bromacetanilidmonofluorhydrat.

p-Bromacetanilidmonofluorhydrat kristallisiert aus einer Lösung des Anilids in 33 %iger alkoholischer Flufssäure in farblosen Tafeln, die an der Oberfläche sich rasch trüben.

Analyse.

0.175 g Substanz verbr. 6.8 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 7.81 % HFl.
0.176 g Substanz verbr. 6.9 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 7.88 % HFl.

Berechnet für $C_6H_4(Br)NHCOCH_3.1\,HFl.1\,H_2O$:	Gefunden: I	II
7.96 % HFl	7.81	7.88 %

II. Fluorhydrate von Anilinen.

1. Anilinfluorhydrate.

Beamer und Clarke[1] beschreiben ein Anilinfluorhydrat, aber ohne genauere Angabe der Darstellung und ohne Angabe der Analyse. Wallach[2] erwähnt ein ausgezeichnet kristallisiertes Fluorhydrat, jedoch ohne Angabe der Zusammensetzung.

Wir fanden, dafs man aus Lösungen von Anilin in überschüssiger, wässeriger oder alkoholischer Flufssäure ein Tri-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **12** (1879), 1067.
[2] *Ann. Chem.* **235** (1886), 260.

fluorhydrat erhält. Aufserdem existieren aber noch ein Difluorhydrat und ein Monofluorhydrat, welche sich aus Lösungen ausscheiden, die Anilin und Fluorwasserstoff in für diese Salze berechneten Mengen enthalten.

a) Trifluorhydrat, $C_6H_5NH_2.3HFl.{}^1/_2H_2O$.

Aus einer Lösung von Anilin in überschüssiger wässeriger Flufssäure (1 Mol. Anilin und 4—6 Mol. HFl; z. B. 9.3 g Anilin und 30 g 40 %ige Säure) erhält man das Trifluorhydrat in sehr dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen. Aus überschüssiger alkoholischer Flufssäure scheidet sich das Salz je nach der Temperatur in Blättchen oder Nadeln aus. Hat man in viel überschüssiger Säure in der Wärme gelöst, so dafs nicht schon während des Erkaltens Kristallisation eintritt (1.0 g Anilin in 20.0 g 40 %iger Säure), so kristallisieren über Schwefelsäure lange, glänzende Nadeln des Trifluorhydrats aus. Löst man dagegen in einem geringeren Überschufs von Säure (2.0 g Anilin auf 20.0 g Säure) in der Wärme, so scheidet sich das Trifluorhydrat während des Erkaltens in Blättchen aus. Bleiben diese bei 5—10° in der Mutterlauge, so verwandeln sie sich in Nadeln.

Das Salz ist in trockener und gewöhnlicher Luft beständig.

Analyse.

I. Blättchen aus wässerigen Flufssäure. II. Blättchen aus alkoholischer Säure. III. Nadeln aus alkoholischer Säure.

I. 0.1634 g Substanz verbr. 29.85 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 36.6 % HFl.[1]
0.1589 g Substanz verbr. 28.9 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 36.5 % HFl.
II. 0.2427 g Substanz verbr. 44.25 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 36.6 % HFl.
III. 0.1300 g Substanz verbr. 23.85 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 36.8 % HFl.

Berechnet für $C_6H_5NH_2.3HFl.{}^1/_2H_2O$:	Gefunden: I	II	III
37.08 % HFl	36.6 36.5	36.6	36.8 %

b) Difluorhydrat, $C_6H_5NH_2.2HFl$.

Man löst Anilin (1 Mol.) in wässeriger Flufssäure (2 Mol. HFl), z. B. 9.3 g Anilin in 10 g 40 %iger Säure; die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei. Sobald sie erkaltet ist, beginnt die Kristallisation.

Das Salz bildet zentimeterlange, flache, gerade abgeschnittene Tafeln. Es ist luftbeständig. Man kann es aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren.

[1] Bei diesen Titrationen mufs man etwas erwärmen.

Analyse.

I. 0.6867 g Substanz lieferten 0.4016 g $CaFl_2$ = 30.0 % HFl.
0.1565 g Substanz lieferten 14.5 ccm N (727 mm, 16°) = 10.5 % N.
II. 0.3354 g Substanz verbr. 50.2 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 30.0 % HFl.

Berechnet für $C_6H_5NH_2.2HFl$:	Gefunden: I	II
30.12 % HFl	30.0	30.0 %
10.54 % N	10.5	—

c) Monofluorhydrat, $C_6H_5NH_2.HFl.1.5H_2O$.

Zur Darstellung des Monofluorhydrats geht man am besten von dem leicht zugänglichen Difluorhydrat aus. Man löst dieses in wenig Wasser und fügt die berechnete Menge Anilin hinzu. Es bildet farblose, lange, luftbeständige Nadeln.

Analyse.

0.1557 g Substanz verbr. 11.05 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 14.2 % HFl.
0.1137 g Substanz verbr. 7.95 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 14.0 % HFl.
0.1480 g Substanz verbr. 10.35 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 14.0 % HFl.

Ber. für $C_6H_5NH_2.HFl.1.5H_2O$:	Gefunden:		
14.31 % HFl	14.2	14.0	14.0 %

2. p-Amidophenoltrifluorhydrat.

p-Amidophenol löst sich nur schwer in alkoholischer Flufssäure. Zur Darstellung des Fluorhydrats löst man es unter schwachem Erwärmen in einer reichlichen Menge dieser Säure. Beim Erkalten erhält man das fluorierte Salz in gut begrenzten Prismen, die durchaus beständig sind.

Analyse.

Die Bestimmung des Fluorwasserstoffs mufs bei diesem Salz, wie bei dem entsprechenden Anilid (S. 19) beschrieben wurde, unter Zusatz von Alkohol gemacht werden.

I. 0.3622 g Substanz gaben 0.218 g $CaFl_2$ = 30.87 % HFl.
II. 0.1816 g Substanz gaben 0.2459 g CO_2 = 36.92 % C.
0.1816 g Substanz gaben 0.1044 g H_2O = 6.43 % H.

Berechnet für $C_6H_4(OH)NH_2.3HFl.1.5H_2O$:	Gefunden: I	II
30.66 % HFl	30.87	
36.68 % C		36.92 %
6.67 % H		6.43

3. p-Amidophenetoldifluorhydrat.

Man löst p-Amidophenetol in 30 % iger wässriger Flufssäure und kristallisiert das erhaltene Salz aus Wasser um. Das Difluorhydrat bildet nahezu farblose Blättchen, die beständig sind.

Analyse.

I. 0.346 g Substanz gaben 0.149 g $CaFl_2$ = 22.1 % HFl.
II. 0.4540 g Substanz gaben 0.1994 g $CaFl_2$ = 22.5 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4(OC_2H_5)NH_2.2HFl$:	I	II
22.64 % HFl	22.1	22.5 %

4. p-Amidobenzoesäuredifluorhydrat.

Löst man p-Amidobenzoesäure in ca. 30 % iger wässeriger Flufssäure, so erhält man das Difluorhydrat in farblosen, beständigen Nadeln.

Analyse.

0.1926 g Substanz gaben 0.082 g $CaFl_2$ = 21.8 % HFl.

Ber. für $C_6H_4(COOH)NH_2.2HFl$:	Gefunden:
22.64 % HFl	21.8 %

5. p-Bromanilintrifluorhydrat.

Das p-Bromanilintrifluorhydrat kristallisiert aus einer Lösung von p-Bromanilin in wässeriger ca. 30 % iger Flufssäure in farblosen, asbestartigen Nadeln, die sich rasch trüben.

Analyse.

0.130 g Substanz verbr. 15.65 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 24.1 % HFl.
0.0396 g Substanz verbr. 4.8 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 24.3 % HFl.

Ber. für $C_6H_4(Br)NH_2.3HFl.H_2O$:	Gefunden:	
24.05 % HFl	24.1	24.3 %

6. Nitroanilinfluorhydrate.

o-, m- und p-Nitroanilin liefern mit überschüssiger wässeriger oder alkoholischer Flufssäure Trifluorhydrate.

a) o-Nitroanilintrifluorhydrat.

Aus wässeriger Flufssäure gelbe, sechs- und achtseitige dicke Platten, aus alkoholischer hellgelbe dünne Nadeln.

Analyse.

I. Aus wässeriger Flufssäure. II. Aus alkoholischer Säure.

I. 0.1260 g Substanz verbr. 17.2 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 27.4 % HFl.
0.1856 g Substanz lieferten 21.0 ccm N (737 mm, 17°) = 12.8 % N.
II. 0.1192 g Substanz verbr. 16.5 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 27.8 % HFl.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)NH_2.3HFl.H_2O$:	Gefunden: I	II
27.82 % HFl	27.4	27.8 %
12.98 % N	12.8	—

b) m-Nitroanilintrifluorhydrat.

Aus wässeriger oder alkoholischer Flufssäure weifse Blättchen. In alkoholischer Flufssäure ist m-Nitroanilin ziemlich schwer löslich, leichter in wässeriger.

Analyse.

I. Aus wässeriger Säure. II. Aus alkoholischer Säure.

I. 0.1084 g Substanz verbr. 15.15 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 28.0 % HFl.
II. 0.1030 g Substanz verbr. 14.3 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 27.8 % HFl.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)NH_2.3HFl.H_2O$:	Gefunden: I	II
27.82 % HFl	28.0	27.8 %

c) p-Nitroanilintrifluorhydrat.

Aus wässeriger Flufssäure farblose, lange Platten, welche an der Luft rasch gelb werden. Aus alkoholischer Flufssäure, in welcher p-Nitroanilin schwer löslich ist, farblose Blättchen.

Analyse.

I. Aus wässeriger Säure. II. Aus alkoholischer Säure.

I. 0.1027 g Substanz verbr. 14.4 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 28.1 % HFl.
II. 0.1211 g Substanz verbr. 16.8 ccm $^1/_{10}$ n. KOH = 27.8 % HFl.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)NH_2.3HFl.H_2O$:	Gefunden: I	II
27.82 % HFl	28.1	27.8 %